

1/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010407492

WPI Acc No: 1995-308823/ 199540

XRAM Acc No: C95-137390

XRPX Acc No: N95-233802

Superconductive material with high critical temp. - composed of  
strontium-barium-calcium-copper oxide

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7206437	A	19950808	JP 942004	A	19940113	199540 B

Priority Applications (No Type Date): JP 942004 A 19940113

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7206437	A		7 C01G-003/00	

Abstract (Basic): JP 7206437 A

A mixed layer structure superconductive material (A) is composed of layer structured (B) and (C) composite oxides, which are expressed as  $(\text{Sr}(1-\delta)\text{Ba}(\delta))\text{e}(\text{CuO})\text{z}$  and  $(\text{Ca}(1-\alpha)\text{Sr}(\alpha))\text{beta}(\text{CuO})\text{gamma}$  respectively. A superconductive module is composed of a base plate and a membrane made of (A). A superconductive material of which surface is covered with protective membrane. In (B),  $0 < \delta \leq 1$ ,  $1.8 \leq z \leq 2.2$ , and  $2.6 \leq z \leq 3.3$ . In (C),  $0 \leq \alpha \leq 1$ ,  $0.8 \leq \text{beta} \leq 1.1$ , and  $1.6 \leq \text{gamma} \leq 2.2$ .

Method of production is also claimed.

Used as functional material in various fields of science and industries.

Able to produce superconductive material with high  $T_c$  value from cheap source material without using hazardous substances such as Hg and Tl.

Dwg.0/1

Title Terms: SUPERCONDUCTING; MATERIAL; HIGH; CRITICAL; TEMPERATURE;  
COMPOSE; STRONTIUM; BARIUM; CALCIUM; COPPER; OXIDE

Derwent Class: L03; U14; X12

International Patent Class (Main): C01G-003/00

International Patent Class (Additional): C01G-001/00; C04B-035/45;

C23C-014/08; H01B-012/06; H01B-013/00; H01L-039/24

File Segment: CPI; EPI

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-206437

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl.

C01G 3/00  
C01G 1/00  
C04B 35/45  
C23C 14/08  
H01B 12/06  
H01B 13/00  
H01L 39/24

(21)Application number : 06-002004

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.01.1994

(72)Inventor : NOBUMASA HITOSHI  
HORIUCHI TAKESHI

## (54) SUPERCONDUCTOR AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a superconductor not contg. poisonous elements, expensive elements or heavy metals, formed from alkaline earth metal-copper oxides and having a high critical temp.

CONSTITUTION: This superconductor consists of layers of an oxide represented by the formula  $(\text{Sr}_{1-a}\text{Ba}_a)_b\text{CuO}_c$  (where  $0 < a \leq 1.0$ ,  $1.8 \leq b \leq 2.2$  and  $2.6 \leq c \leq 3.3$ ) and layers of an oxide represented by the formula  $(\text{Ca}_{1-a}\text{Sr}_a)_b\text{CuO}_y$  (where  $0 \leq a \leq 1.0$ ,  $0.8 \leq b \leq 1.1$  and  $1.6 \leq y \leq 2.2$ ) in a layered state.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-206437

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C01G 3/00

ZAA

1/00

S

C04B 35/45

ZAA

C23C 14/08

ZAA

L 9271-4K

C04B 35/00

ZAA

K

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-2004

(22) 出願日

平成6年(1994)1月13日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 信正 均

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 堀内 健

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

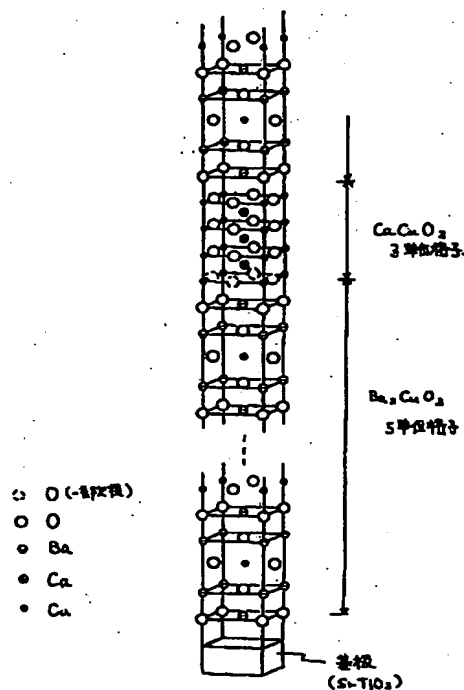
(54) 【発明の名称】 超電導体およびその製造方法

(57) 【要約】

(修正有)

【構成】 式  $(\text{Sr}_{1-\delta}, \text{Ba}_\delta)_x \text{CuO}_y$  (ただし、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\zeta$  は  $0 < \delta \leq 1.0$ 、 $1.8 \leq \epsilon \leq 2.2$ 、 $2.6 \leq \zeta \leq 3.3$ ) で表される酸化物の層と、式  $(\text{Ca}_{1-\alpha}, \text{Sr}_\alpha)_\beta \text{CuO}_\gamma$  (ただし、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  は  $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ ) で表される酸化物の層とが層状をなしている超電導体。

【効果】 有毒な元素や高価な元素や重金属を含まず、アルカリ土類金属と銅の酸化物から形成され、かつ高い  $T_c$  値を有する超電導体を得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】式  $(\text{Sr}_{1-\delta}, \text{Ba}_{\delta})_x \text{CuO}_y$  (ただし、 $\delta, \epsilon, \zeta$  は  $0 < \delta \leq 1.0, 1.8 \leq \epsilon \leq 2.2, 2.6 \leq \zeta \leq 3.3$ ) で表される酸化物の層と、式  $(\text{Ca}_{1-\alpha}, \text{Sr}_{\alpha})_y \text{CuO}_z$  (ただし、 $\alpha, \beta, \gamma$  は  $0 \leq \alpha \leq 1.0, 0.8 \leq \beta \leq 1.1, 1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ ) で表される酸化物の層とが層状をなしていることを特徴とする超電導体。

【請求項2】基材と、その基材上に形成された請求項1記載の超電導体の薄膜とからなることを特徴とする超電導体。

【請求項3】式  $(\text{Sr}_{1-\delta}, \text{Ba}_{\delta})_x \text{CuO}_y$  (ただし、 $\delta, \epsilon, \zeta$  は  $0 < \delta \leq 1.0, 1.8 \leq \epsilon \leq 2.2, 2.6 \leq \zeta \leq 3.3$ ) で表される少なくとも1個の酸化物の層を形成し、次いで、その酸化物の層の上に、式  $(\text{Ca}_{1-\alpha}, \text{Sr}_{\alpha})_y \text{CuO}_z$  (ただし、 $\alpha, \beta, \gamma$  は  $0 \leq \alpha \leq 1.0, 0.8 \leq \beta \leq 1.1, 1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ ) で表される少なくとも1個の酸化物の層を形成する操作を反復することを特徴とする超電導体の製造方法。

【請求項4】請求項1または2記載の超電導体において、表面が無機材質の保護層で覆われていることを特徴とする超電導体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、核融合炉、電磁流体発電機、加速器、回転電気機器（電動機、発電機等）、磁気分離機、磁気浮上列車、核磁気共鳴測定装置、磁気推進船、電子線露光装置、各種実験装置等のマグネットコイル用材料として適し、また、送電線、電気エネルギー貯蔵器、変圧器、整流器、調相器等の電力損失が問題になる用途に適し、さらに、ジョセフソン素子、SQUID素子、超電導トランジスタなどの素子として適し、さらにまた、赤外線探知材料、磁気遮蔽材料等の機能材料として適した超電導体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一連の銅複合酸化物超電導体は、\* Zeitschrift für Physik B-condensed Matter Vol. 83, 第7~17頁(1991)に記載されるように、超電導電流が流れる  $\text{Cu}-\text{O}_2$  面と、この  $\text{Cu}-\text{O}_2$  面の間にあって  $\text{Cu}-\text{O}_2$  面の-2価の電荷を中和するメディエーティング層と、これら  $\text{Cu}-\text{O}_2$  面とメディエーティング層とをサンドイッチ状に挟み込んでいるブロッキング層とからなる層状構成をしており、 $\text{Cu}-\text{O}_2$  面の数によって、1層系、2層系、3層系に分類されている。

【0003】たとえば、1層系のものとしては、 $(\text{La}, \text{Sr})_x \text{CuO}_y$ 、 $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{CuO}_z$ 、 $(\text{Nd}, \text{Ce})_x \text{CuO}_y$  などがあり、2層系のものとしては、 $(\text{La}, \text{Sr})_x \text{CaCu}_2 \text{O}_y$ 、 $\text{YBa}_2 \text{Cu}_3$  50

$\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{CaCu}_2 \text{O}_8$ 、 $\text{Pb}_2 \text{Sr}_2 (\text{Ca}, \text{Y}) \text{Cu}_3 \text{O}_8$  などがあり、また、3層系のものとしては、 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_7$ 、 $\text{Tl}_2 \text{Ba}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10}$  などがある。

【0004】今までに発見されている超電導体の中で、転移温度の高い物質としては、いわゆるHg系超電導体 ( $T_c$  は134K)、Tl系超電導体 ( $T_c$  は125K)、Hg系超電導体のHgをAgに置換した超電導体 ( $T_c$  は117K)、Bi系超電導体 ( $T_c$  は107K) などがあるが、これらはいずれも毒性の強いHgやTl元素を含んでいたりと、高価なAgを含んでいたりと、重金属のBiを含んでおり、実用的ではなかった。

【0005】また、アルカリ土類と銅の酸化物のみから形成される物質として  $(\text{Ca}_{1-\alpha}, \text{Sr}_{\alpha})_y \text{CuO}_z$  の無限層構造の超電導体を得られることが知られているが、この超電導体は、高温下における高圧合成を必要とするうえに、 $T_c$  はせいぜい110Kにとどまる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、有毒な元素や高価な元素や重金属を含まず、アルカリ土類金属と銅の酸化物から形成され、かつ高い  $T_c$  値を有する超電導体およびその製造方法を提供するにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明は、式  $(\text{Sr}_{1-\delta}, \text{Ba}_{\delta})_x \text{CuO}_y$  (ただし、 $\delta, \epsilon, \zeta$  は  $0 < \delta \leq 1.0, 1.8 \leq \epsilon \leq 2.2, 2.6 \leq \zeta \leq 3.3$ ) で表される酸化物の層と、式  $(\text{Ca}_{1-\alpha}, \text{Sr}_{\alpha})_y \text{CuO}_z$  (ただし、 $\alpha, \beta, \gamma$  は  $0 \leq \alpha \leq 1.0, 0.8 \leq \beta \leq 1.1, 1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ ) で表される酸化物の層とが層状をなしている超電導体を提供する。

【0008】また、この発明は、上記超電導体を製造する方法として、式  $(\text{Sr}_{1-\delta}, \text{Ba}_{\delta})_x \text{CuO}_y$  (ただし、 $\delta, \epsilon, \zeta$  は  $0 < \delta \leq 1.0, 1.8 \leq \epsilon \leq 2.2, 2.6 \leq \zeta \leq 3.3$ ) で表される少なくとも1個の酸化物の層を形成し、次いで、その酸化物の層の上に、式  $(\text{Ca}_{1-\alpha}, \text{Sr}_{\alpha})_y \text{CuO}_z$  (ただし、 $\alpha, \beta, \gamma$  は  $0 \leq \alpha \leq 1.0, 0.8 \leq \beta \leq 1.1, 1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ ) で表される少なくとも1個の酸化物の層を形成する操作を反復する、超電導体の製造方法を提供する。

【0009】また、この発明は上述した超電導体において、その表面が無機材質の保護層で覆われている超電導体を提供する。

【0010】銅複合酸化物超電導体における超電導電流は、 $\text{Cu}-\text{O}_2$  面内を流れる。したがって、上記いずれの超電導体も、 $\text{Cu}-\text{O}_2$  面を有する、式  $(\text{Ca}_{1-\alpha}, \text{Sr}_{\alpha})_y \text{CuO}_z$  で表される酸化物の層が超電導層となっており、 $\text{Cu}-\text{O}$  鎖のみの、式  $(\text{Sr}_{1-\delta}, \text{Ba}_{\delta})_x \text{CuO}_y$  で表される酸化物の層はブロッキン

グ層になっているものと考えられる。以下においては、式  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_2$  で表わされる酸化物の層を超電導層と呼び、式  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{CuO}_2$  で表わされる酸化物の層をブロッキング層と呼ぶ。

【0011】さて、上記の超電導層において、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)$  からなるメディーティング層では、 $\text{Ca}$  や  $\text{Sr}$  の欠損を起こさせないということからすると、 $\beta=1$  ということになるが、 $\beta$  を 1 よりも大きい値とするような状態でこの超電導層を形成すると、 $\text{Cu}-\text{O}_2$  面の  $\text{Cu}$  サイトに欠損を生ずることがある。そして、この  $\text{Cu}$  欠損量が多くなりすぎると、 $\text{Cu}-\text{O}_2$  面に超電導電流が流れなくなることがある。したがって、 $\beta$  には上限値が存在し、その値は 1.1 とする。

【0012】また、超電導層の形成時には、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)$  サイトに若干の欠損が含まれることがある。この欠損量が過大になると、メディーティング層の上下に位置している  $\text{Cu}-\text{O}_2$  面における酸素原子相互間の静電反発が強くなり、 $\text{Cu}-\text{O}_2$  面相互の距離が長くなる。この面間距離が長くなると、“Physica C”、Vol. 167、第 515~519 頁 (1990) に記載される、結晶構造中において最も近接する  $\text{Cu}-\text{O}_2$  面の面間距離が短いほど  $T_c$  が高くなるという経験則から、超電導体として好ましくない状態になる。したがって、 $\beta$  には下限値も存在し、その値は 0.8 とする。

【0013】結局、超電導層内におけるメディーティング層の割合  $\beta$  は、上述した理由から  $0.8 \leq \beta \leq 1.1$  の範囲になる。

【0014】一方、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)$  からなるメディーティング層における  $\text{Ca}$  と  $\text{Sr}$  との存在比は、上述した  $\text{Cu}-\text{O}_2$  面相互の距離と  $T_c$  との経験則からすると、イオン半径の小さい  $\text{Ca}$  を多量に含ませることによって上記距離を短くするのがよく、しかも、 $\text{Ca}$  のみ ( $\alpha=0$ ) によっても超電導層を形成することができるので、 $\alpha$  の下限値は 0 とする。しかしながら、製造時に、たとえば  $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板を使用すると、その単結晶の  $a$  軸長は 0.390nm と長いので、 $\text{Ca}$  の存在比が高い場合に基板との不整合性から超電導層を形成することができないことがある。そのため、 $\text{Sr}$  の存在比を高めて超電導層の結晶を成長させることが好ましい場合がある。結局、超電導層のメディーティング層における  $\text{Ca}$  と  $\text{Sr}$  の比は  $0 \leq \alpha \leq 1.0$  とする。ただし、上述したように、超電導性を重視し、好ましくは  $0 \leq \alpha \leq 0.5$  である。

【0015】ところで、銅複合酸化物超電導体の場合、その結晶中の酸素は唯一の陰イオンである。したがって、上述した  $\text{Sr}$  や  $\text{Ca}$  の欠損の場合と同じように、結晶中の酸素の存在量は、全体のキャリア濃度に大きく影響する。超電導層においては、 $\text{Cu}-\text{O}_2$  面内の酸素は  $\text{Cu}$  との結合が強固であるため欠損しにくい。仮に、欠損するような条件で超電導層が形成された場合でも、そ

の上下に位置する  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)$  からなるメディーティング層には酸素がほとんど存在していないと考えられる。かかる状態、すなわち、 $\text{Cu}-\text{O}_2$  面内の酸素欠損が多い状態では、その  $\text{Cu}-\text{O}_2$  面に超電導電流が流れなくなる。したがって、 $\gamma$  の下限値が 1.6 となるような条件とすることで  $\text{Cu}-\text{O}_2$  面内の過度の酸素欠損を防ぎ、超電導特性を確保する。

【0016】一方、酸素を取り込みやすい条件下で超電導層を形成した場合には、 $\text{Cu}-\text{O}_2$  面内での酸素欠損はほとんど起こらず、しかも、メディーティング層にも酸素が導入される。しかしながら、メディーティング層への酸素導入量が過多になると、そのメディーティング層の上下に位置する  $\text{Cu}-\text{O}_2$  面における  $\text{Cu}$  間の相互作用が強くなりすぎ、結局、全体は超電導体にはならず絶縁体になってしまう。したがって、 $\gamma$  の上限値が 2.2 となるようにすることで超電導特性を確保する。

【0017】結局、 $\gamma$  は  $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$  なる条件を満足しなければならないが、キャリア濃度への影響の大きさを考えると、高い  $T_c$  を持つ超電導体を作製するためには  $2.0 \leq \gamma \leq 2.2$  であることが好ましい。

【0018】次に、ブロッキング層を形成する酸化物は、表面のモルフォロジーがよく、これと超電導層を組み合わせることで結晶性のよい超電導体を得ることができる。 $\delta$  が  $0 < \delta \leq 1.0$  の範囲において、同じ結晶構造を保ちつつ、 $\text{Ba}$  と  $\text{Sr}$  のイオン半径の違いにより、結晶の軸長のみが変化していく。超電導体の製造時には、このブロッキング層が上述した超電導層を挟み込むことから、超電導層を構成する酸化物との格子の大小の整合性が重要な因子となる。したがって、この整合性を考えて、好ましくは  $0.5 \leq \delta \leq 1.0$  とする。

【0019】式  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{CuO}_2$  で表される酸化物の層は、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{O}_2$  層と  $\text{CuO}$  鎖から構成されているので、この式において、 $\epsilon$ 、 $\zeta$  は、本来は、それぞれ、 $\epsilon=2$ 、 $\zeta=3$  である。しかしながら、製造時には、 $(\text{Sr}, \text{Ba})$  サイト、 $\text{Cu}$  サイト、酸素サイトに欠損を含む場合がある。そして、酸素サイトの欠損が 0.4 よりも大きくなると目的とする結晶構造を形成することができなくなり、また、 $(\text{Sr}, \text{Ba})$  サイト、 $\text{Cu}$  サイトの欠損が多くなりすぎてしまっても同様に目的とする結晶構造を形成することができなくなる。したがって、この組成において、 $\epsilon$  は、 $1.8 \leq \epsilon \leq 2.2$  の範囲、 $\zeta$  は、 $2.6 \leq \zeta \leq 3.3$  の範囲にする。

【0020】さて、超電導層とブロッキング層との接合は、結晶構造が保たれるように行われなければならない。式  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_2$  で表される酸化物は  $\text{Cu}-\text{O}_2$  層で接合し、式  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{CuO}_2$  で表される酸化物は  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{O}$  層で接合するのが好ましい。

【0021】この発明の超電導体においては、超電導層の間にブロッキング層が挿入された構造になっているが、このブロッキング層の挿入に関しては、規則性を問うものではない。ランダムに挿入されていてよい。しかしながら、超電導特性における再現性を考慮すると、規則性を持たせるのが好ましい。

【0022】また、超電導電流が流れる層は超電導層であり、ブロッキング層はあくまでも相互作用の次元性や、キャリアを供給する層であり、上述した $\text{Cu-O}_2$ 面の数が多いほど $T_c$ が高くなるという経験則からすると、超電導層の単位格子数が多いほうが好ましい。ここでいう単位格子数とは、結晶学的に定義された $c$ 軸方向の最小単位数である。以下にあげる“単位格子数”も同じ意味である。

【0023】また、超電導層を $n$ 単位格子数( $n$ は1以上の整数)とブロッキング層を $m$ 単位格子数( $m$ は1以上の整数)を積み上げた構造の場合、 $n$ を大きくすると、上述した経験則によれば、 $\text{Cu-O}_2$ 面の数が増加して $T_c$ は上昇することになる。しかしながら、 $n$ をあまり大きくすると正孔に基くキャリア濃度が低くなるので、 $n$ は、2~4の範囲にするのが好ましい。特に、キャリア濃度の適性化と結晶構造の作りやすさからは、3か4であるのが好ましい。

【0024】 $m$ は、大きくするとモルフォロジーや超電導体全体の結晶性がよくなる。しかしながら、あまり大きくすると超電導体中の超電導層の割合が少なくなり、臨界電流密度が小さくなるので、1~4の範囲であるのが好ましい。さらに好ましいのは、1か2である。

【0025】さて、超電導層を形成する単位格子数とブロッキング層を形成する単位格子数との相互関係は、 $n$ 、 $m$ による規則性だけではなく、たとえば、 $n$ 単位格子数の超電導層/ $m$ 単位格子数のブロッキング層/ $n'$ 単位格子数( $n' \neq n$ )の超電導層/ $m$ 単位格子数のブロッキング層/……といったようにさらに複雑な規則性を持って反復されていてよい。また、電荷担体を $\text{Cu-O}_2$ 面に供給することからすると、この超電導体を形成する元素のほかに、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ などのアルカリ金属を部分的に混在させてもよい。さらに、半導体の分野でみられるように、たとえば、絶縁層や帯電導層で仕切られた多層構造になっていてもよい。

【0026】この発明の超電導体は、テープ状、線状、繊維状、シート状など、いろいろな形態で使うことができる。また、炭素繊維やアルミナ、ジルコニアなどのセラミックス、または、金や銀などの金属からなる補強材の上に形成して使用できる。さらに、これらセラミックスまたは金や銀を被覆して使用できる。さらにまた、銅などをマトリクスとする多芯線構造の超電導線材として使用できる。また、 $\text{Si}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{LaGaO}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{NdGaO}_3$ 、 $\text{NdAlO}_3$ 、 $\text{LaSrGaO}_4$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Al}$

、 $\text{O}_3$ 、イットリウム部分安定化ジルコニアなどの基板の上に薄膜として形成し、いろいろな素子として、または、LSIの配線として使用できる。

【0027】基板の表面状態は、そこに超電導体を形成するときに重要である。具体的には、不純物が付着しておらず、かつ、エピタキシャル成長ができるように、あらかじめ高真空中で表面付着物を焼き飛ばしておくのがよい。特に、基板として $\text{SrTiO}_3$ 、単結晶を使用する場合、約1000℃までの熱処理で表面に $\text{Ti}$ が多く形成されるため、超電導体をこの上に形成するときは、まず $\text{Sr}$ を、次に $\text{Cu}$ を、その後、目的とする超電導体の層を形成していくのが好ましい。これらの基板の上に超電導体を形成するときの基板の加熱方法としては、基板に直接通電して加熱するのが発熱の均一性、安定性の面から最もよく、たとえば、 $\text{SrTiO}_3$ に $\text{Nb}$ をドーピングさせるなどして基板に適度な導電性を持たせて通電加熱するのが好ましい。

【0028】この発明の超電導体は、いろいろな方法によって製造することができるが、式 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ で表される酸化物の層と、式 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ で表される酸化物の層とを積み上げ法を使用して製造するのが好ましい。もちろん、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ で表される酸化物の層と、式 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ で表される酸化物の層とのいずれを先に形成してもよい。

【0029】この積み上げ法としては、たとえば、レーザーアブレーション法、分子線エピタキシー法、電子ビーム蒸着法や、各種のスパッタ法などの物理的蒸着法を使用することができ、特にレーザーアブレーション法が好適である。たとえば、レーザーアブレーション法による場合、次のようにする。

【0030】まず、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ のターゲットを製造する。すなわち、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ の粉末を混合し、その粉末を800~900℃の温度で10分~12時間焼成し、次に焼成した粉末を再び粉砕、混合した後ペレットに成形し、その成形体を800~1000℃の温度で1~12時間焼成して焼結し、ターゲット(ターゲット1)にする。同様にして、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ のターゲット(ターゲット2)を用意する。

【0031】次に、ターゲット1、2をチャンバーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、1~150mm離れた位置に基板をセットする。チャンバー内の $\text{NO}_2$ やオゾン等の酸化性物質の分圧を0.1~10Paにした後、基板を500~800℃、好ましくは600~700℃に加熱する。そして、ホルダーを回転させてターゲット1、2に、 $\text{ArF}$ 、 $\text{KrF}$ 、 $\text{XeCl}$ などを使用したエキシマレーザーを交互に照射し、基板の上に各ターゲットの構成物質を堆積させていく。なお、ターゲット上の照射位置に

におけるレーザー1パルス当たりのエネルギー密度は、アブレーションが起こる大きさ以上であることが必要だが、 $1\text{kJ}/\text{cm}^2$  以下であるのが好ましい。これよりも大きいと、薄膜の形態が悪くなることがある。照射するエキシマレーザーのパルス周波数は、使用するターゲットの種類や、所望するアブレーション励起種の種類によっても異なるが、高すぎると、基板表面において、アブレーションされて飛来してきた原子の再配列が不完全になって結晶性の低下を引き起こすことがある。したがって、パルス周波数は $1\sim 80\text{Hz}$ の範囲にするのが好ましい。

【0032】また、ターゲットと基板との距離が $1\text{mm}$ 未満であると、レーザー照射に対して基板が障害物となり、ターゲットに対するエキシマレーザーの照射角度を非常に小さくせざるを得なくなってターゲットのアブレーションが起こりにくくなる。また、 $150\text{mm}$ を超えると、堆積速度が著しく遅くなるので実用的であるとはいえない。

【0033】チャンバー内を酸化性雰囲気にするためには、 $\text{NO}_2$  やオゾンのほかに、酸素や $\text{N}_2\text{O}$ を使用した、酸素雰囲気中に紫外線などを照射してオゾンや活性酸素を生成させたりしてもよい。

【0034】また、チャンバー内の酸化性雰囲気の分圧を $0.1\text{Pa}$ よりも低くすると、得られる結晶構造内に $\text{Cu}_2\text{O}$ が安定相として生成し、超電導体が得られないことがある。また、 $10\text{Pa}$ よりも高くすると、形成されている銅複合酸化物中に不純物が混入しやすくなったり、得られる薄膜のモルホロジーが低下することがある。さらに、基板温度を $500^\circ\text{C}$ よりも低くすると、基板上に堆積するターゲット物質の結晶化が起こりにくくなり、一方、 $800^\circ\text{C}$ よりも高くすると、超電導体が得られなくなることがある。

【0035】各ターゲットをアブレーションする場合、形成される超電導層やブロッキング層の厚みを、直接、膜圧計でモニターしたり、標準試料をアブレーションしたときの時間と厚みとの関係をあらかじめ求めておき、実際の時間を測定してその値から厚みをモニターし、所望の厚みになったところでエキシマレーザーの照射対象を別のターゲットに切り換えたりするようにする。

【0036】また、反射高速電子線回折法(RHEED)を利用し、それによって得られる画像上で回折格子点の強度をモニターし、その振動パターンから、結晶結成の厚みを推定し、所望の厚みになったときに別のターゲットにエキシマレーザーの照射を切り換える方法を採用するとよい。

【0037】また、各層の形成後、1秒～15分程度のインターバルを置くと、各層の結晶性がより確かなものになるので好ましい。

【0038】このようにして基板上に層を形成し、厚みが所望の値になったところでレーザーの照射を停止し、基板を約 $200\sim 550^\circ\text{C}$ まで約 $1\sim 200^\circ\text{C}/\text{分}$ の速

度で冷却する。このとき、チャンバー内の酸化性ガスの分圧を上げたり、 $200\sim 550^\circ\text{C}$ の温度域におけるある温度で1～60分保持したりすると、酸素の取り込みをより完全なものにすることができる。同様に酸素の取り込みをより完全なものにするために、 $200\sim 550^\circ\text{C}$ の温度域におけるある温度での1～60分保持中に、チャンバー内の酸化性雰囲気圧力を $0.1\sim 1$ 気圧に上げてアニールしたり、チャンバーから取り出した後、同様の温度条件で、1気圧よりも高く、 $400$ 気圧以下の酸素分圧下で熱間等方圧加圧処理法(HIP法)を使用して処理するのも好ましいことである。

【0039】さらに、本発明による超電導体はアルカリ土類元素を含むため、作製後、空气中に放置しておくと、空气中の水分等と反応し、超電導特性が劣化してしまうことがあるため、本超電導体の周囲は金属や酸化銅などの無機材質膜で覆っておくことがより実用的である。

【0040】

【実施例】

実施例1

$\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ の各粉末を、 $\text{Ca}:\text{Cu}$ がモル比で $1:1$ となるように秤量し、それらを混合したのちその混合粉末を空气中にて $800^\circ\text{C}$ で5時間仮焼した。ついで、その仮焼体を粉砕した後ペレットに成形し、空气中にて $950^\circ\text{C}$ で10時間かけて焼結し、徐冷してターゲット1とした。

【0041】また、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ の各粉末を、 $\text{Ba}:\text{Cu}$ がモル比で $2:1$ となるように秤量し、それらを混合したのちその混合粉末を空气中にて $800^\circ\text{C}$ で5時間仮焼した。ついで、その仮焼体を粉砕した後ペレットに成形し、空气中にて $900^\circ\text{C}$ で10時間かけて焼結し、徐冷してターゲット2とした。

【0042】 $\text{CuO}$ 粉末をペレットに成形し、その成形体を空气中にて $900^\circ\text{C}$ で10時間焼成した後徐冷し、ターゲット3を得た。

【0043】つぎに、ターゲット1、2、3を真空チャンバー内に別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから $25\text{mm}$ 離れた位置に、面方位が $(100)$ 面の $\text{SrTiO}_3$ 基板を置き、チャンバー内の酸化雰囲気(5%オゾンを含む酸素ガス)の分圧を $1.5\text{Pa}$ に調整し、基板を $650^\circ\text{C}$ に加熱した。

【0044】ついで、各ターゲットに、波長 $193\text{nm}$ 、発振周波数 $1\text{Hz}$ 、パルスエネルギー密度 $5\text{J}/\text{cm}^2$ の $\text{ArF}$ エキシマレーザーを、基板上に堆積される物質の厚みを膜厚計でモニターしながら、ターゲット2による層の厚みが5単位格子数になるように照射した。その後、レーザー照射をターゲット1に切り換え、ターゲット1による層の厚みが3単位格子数になるようにレーザー照射を行った。

【0045】上記した態様のレーザ照射を1サイクルとする製膜操作を反復した。製膜操作の終了後、全体を、同様の雰囲気中で、温度400℃、30分間アニールした後、室温まで徐冷した。

【0046】室温になったところで、ターゲット3に、波長193nm、発振周波数10Hz、パルスエネルギー密度10J/cm<sup>2</sup>のArFエキシマレーザを照射し、約50nmの酸化銅の保護膜を形成した。

【0047】基板の上には、総厚みが約200nmの薄膜が形成された。この薄膜は、厚みが5単位格子で組成がBa<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>からなる層と、厚みが3単位格子で組成がCaCuO<sub>2</sub>からなる層とが交互に20回、図1のように積み重ねられたものであった。

【0048】次に、この薄膜に銀ペーストと金線を用い、電極を形成し、いわゆる4端子法により電気抵抗の温度依存性を測定したところ、超電導始まり温度が150Kの特性を得た。

【0049】実施例2

ターゲット1が、Ca:Sr:Cuをモル比で0.9:0.1:1含む組成のもの、また、ターゲット2が、Sr:Ba:Cuをモル比で0.2:1.8:1含む組成のもの、ターゲット2を用いて形成した層が10単位格

子であったことと、ターゲット1を用いて形成した層が2単位格子であったことを除いては、実施例1と同様の条件で製膜操作を行った。

【0050】製膜操作の終了後、全体を実施例1と同様の条件でアニールしたのち室温まで徐冷し、さらに、実施例1と同様に酸化銅の保護膜を形成した。

【0051】基板の上には、厚みが約330nmの薄膜が形成された。この薄膜は、厚みが10単位格子で組成が(Sr<sub>0.2</sub>Ba<sub>1.8</sub>)CuO<sub>2</sub>からなる層と、厚みが1単位格子で組成が(Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)CuO<sub>2</sub>からなる層とが交互に25回積み重ねられたものであった。

【0052】次に、実施例1と同様に電気抵抗の温度依存性を測定したところ、超電導始まり温度が120Kの特性を得た。

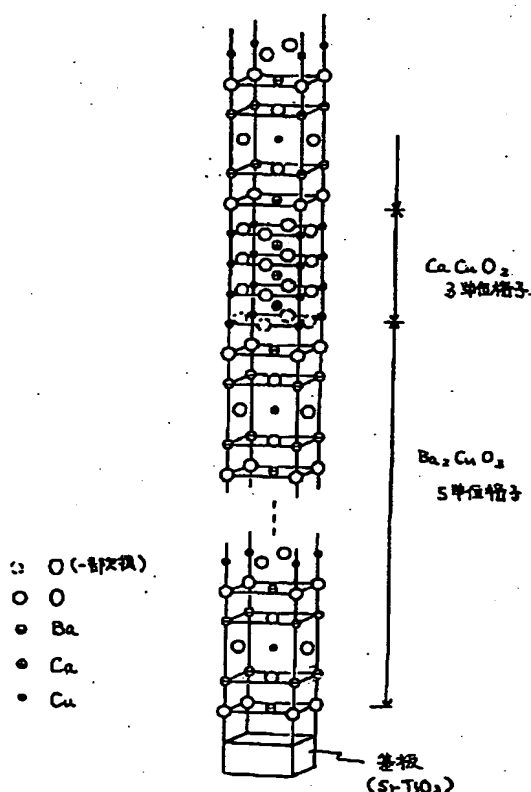
【0053】

【発明の効果】有毒な元素や高価な元素や重金属を含まず、アルカリ土類金属と銅の酸化物から形成され、かつ高いT<sub>c</sub>値を有する超電導体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる超電導体の結晶構造の一例を表す図である。

【図1】





フロントページの続き

{51}Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 B 12/06

Z A A

13/00

5 6 5 D

H 0 1 L 39/24

Z A A B

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**